

**English translation of abstract of DE 36 03 739**

Method for manufacturing liquid manure from excrements from utility cattle

5

10

15

20

25

30

The method for manufacturing raw liquid manure from excrements from utility cattle or a liquid manure having been through a methane fermentation is due to the liquid manure being alkalized by mixing it with lime, to the resulting mud being separated and to the refuse water being led into the upper part of the stripping part of a rectifying column, wherein the ammonia is being separated from the water in a counterflow contact through steam. Through condensation of the steam with ammonia ammonia water is extracted. In this ammonia water the ammonia is bound chemically with carbon dioxide to a mix of normal and acidic ammonium carbonate in the way that the ammonia water in the absorber is brought into contact with either the biological gas produced in the methane fermentation or with flue gases that emerge through combustion of the biological gases. The refuse water is sterilized through the removal of the ammonia.

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3603739 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 03 739.7  
㉔ Anmeldetag: 6. 2. 86  
㉕ Offenlegungstag: 7. 8. 86

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 05 F 3/00**

C 05 C 3/00  
C 02 F 11/04  
C 01 C 1/08  
C 01 C 1/10  
C 02 F 1/52  
C 02 F 1/04  
A 61 L 2/04

DE 3603739 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
06.02.85 CS 791-85

⑦① Anmelder:  
Československá akademie věd, Prag/Praha, CS

⑦④ Vertreter:  
Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Timpe, W., Dr.-Ing.; Siegfried, J., Dipl.-Ing.;  
Schmitt-Fumian, W., Privatdozent, Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Červenka, Jan, Dipl.-Ing., Středokluky, CS; Brpž,  
Zdeněk, Dipl.-Ing.; Mostecký, Jiří, Prag/Praha, CS;  
Čermák, Jan, Dipl.-Ing. Dr., Karlštejn, CS

⑤④ Verfahren zur Verarbeitung von Jauche aus Exkrementen von Nutztvieh

Das Verfahren zur Verarbeitung von roher Jauche aus Exkrementen von Nutztvieh oder einer Jauche nach einer vorgeschalteten Methanfermentation beruht darauf, daß die Jauche durch Vermengung mit Kalk alkalisiert wird, der entstandene Schlamm abgetrennt wird und das Abfallwasser in den oberen Teil des Stripperteiles einer Rektifikationskolonne geführt wird, in der aus dem Wasser in einem Gegenstrom-Kontakt das Ammoniak durch Wasserdampf abgetrennt wird. Durch Kondensation des Wasserdampfes mit dem Ammoniak wird Ammoniakwasser gewonnen. In diesem Ammoniakwasser wird das Ammoniak chemisch an Kohlendioxid zu einem Gemisch aus normalem und saurem Ammoniumkarbonat dadurch gebunden, daß das Ammoniakwasser im Absorber entweder mit dem bei der Methanfermentation produzierten Biogas oder auch mit Rauchgasen in Kontakt gebracht wird, die durch Verbrennung des Biogases anfallen. Das Abfallwasser wird bei der Entammonialisierung sterilisiert.

DE 3603739 A1

## BEETZ & PARTNER

Steinsdorfstr. 10 · D-8000 München 22  
Telefon (089) 22 72 01 - 22 72 44 - 29 59 10  
Telex 522 048 - Telegramm Allpat München

233-38.452P

Patentanwälte  
European Patent Attorneys

3603739

Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.  
Dr.-Ing. R. BEETZ jun.  
Dr.-Ing. W. TIMPE  
Dipl.-Ing. J. SIEGFRIED  
Priv.-Doz. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. W. SCHMITT-FUMIAN

Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT † 1981

6. Febr. 1986

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung von roher Jauche aus Exkrementen von Nutztvieh oder einer Jauche nach einer vorge-schalteten Methanfermentation,

d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,   d a ß  
die Jauche durch Vermengung mit Kalk alkalisiert wird,  
der entstandene Schlamm abgetrennt wird und das Abfall-  
wasser in den oberen Teil des Stripperteils einer  
Rektifikationskolonne geführt wird, in der aus ihm  
im Gegenstrom-Kontakt das Ammoniak mit Wasserdampf  
abgetrennt wird, es dann in eine Kolonnenblase ge-  
leitet wird, wo durch Erwärmung der Dampf für die Ab-  
trennung des Ammoniaks entwickelt wird und/oder das  
Abfallwasser mit einem verminderten Anteil an Ammoniak  
aus dem Prozeß austritt, der Wasserdampf mit dem  
Ammoniak aus dem oberen Teil des Stripperteils der  
Kolonne in einen Kondensator geführt wird, in dem er  
zu Ammoniakwasser auskondensiert, und das Ammoniak-  
wasser in einen Absorber geleitet wird, wo es mit  
einem Kohlendioxid enthaltenden Gas in Kontakt gebracht  
wird, wobei das Kohlendioxid in Lösung übergeht und  
sich eine chemische Bindung zwischen dem Kohlendioxid  
und dem Ammoniak ausbildet, so daß aus dem Absorber  
eine Lösung durch Kohlendioxid chemisch gebundenen  
Ammoniaks und ein Gas mit herabgesetztem Gehalt an  
Kohlendioxid austreten.

233-S10704-T-Bk

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

der Wasserdampf mit dem Ammoniak aus dem Stripperteil der Kolonne vor dem Eintritt in den Kondensator eine Verstärkungskolonne durchströmt, wo durch einen Gegenstrom-Kontakt mit dem durch einen Teil des Ammoniakwassers aus dem Kondensator gebildeten Rückfluß der Gehalt an Ammoniak in dem Gemisch aus Wasserdampf und Ammoniak erhöht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

das alkalisierte Abfallwasser vor dem Eintritt in die Rektifikationskolonne in einem Wärmeaustauscher durch das aus dem Prozeß austretende Abfallwasser mit einem verminderten Ammoniumgehalt vorgewärmt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

die bei der Kondensation im Kondensator abgegebene Energie aus dem Gemisch aus Wasserdampf und Ammoniak zur Zubereitung von warmem Nutzwasser und/oder zur Heizung, gegebenenfalls beim Einsatz der Methanfermentation zur Beheizung des Fermenters, genutzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

als kohlendioxidhaltiges Gas in den Absorber Rauchgase, eventuell Biogas, eingeleitet werden, die bei der Erzeugung von Wärmeenergie durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen, eventuell bei der Methanfermentation, anfallen.

6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das Abfallwasser in der Kolonnenblase sterilisiert wird,  
wobei die Größe der Blase so gewählt wird, daß in der  
Blase eine für die Sterilisierung benötigte Verweilzeit  
des Abfallwassers sichergestellt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
in die Jauche und/oder in das Abfallwasser ein Flockungs-  
und/oder ein Koaguliermittel zugegeben werden.

Československá akademie věd  
Prag, CSSR

---

Verfahren zur Verarbeitung von Jauche aus  
Exkrementen von Nutztvieh

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von roher Jauche aus Exkrementen von Nutztvieh oder von Jauche nach einer vorgeschalteten Methanfermentation.

Die auch "Gülle" genannte Jauche fällt in streustrohlösen Ställen an. Die größten Mengen an Jauche fallen in der Schweinezucht und auch bei der Massenhaltung von Rindern, ggf. von Legehennen an. Die Probleme bei der Nutzung von Jauche limitieren die Vergrößerung der Massenhaltungsviehzucht. Zur Zeit werden mit kleineren Abwandlungen die nachstehenden Verfahren zur Nutzung oder zur Verarbeitung von Jauche angewandt.

Das erste einfachste Verfahren ist der Transport von Jauche als solcher direkt auf das Feld. Hierbei werden sowohl die Düngeeigenschaften der Jauche zur Erhöhung der Fruchtbarkeit des Bodens als auch die Sorptionseigenschaften des Bodens zur Liquidierung der Jauche genutzt. Dieses Verfahren weist beträcht-

liche Nachteile auf. In der Vegetationszeit kann die Jauche 100 Tage oder auch länger nicht auf die Felder ausgefahren werden, und es müssen hohe Investitionen erfordernde Vorratsbehälter errichtet werden. Überdies steigen die Kosten für die Verwendung einer jeden Mengeneinheit von Jauche mit steigender Entfernung des Stalles als Folge größerer Transportentfernungen an. Im Falle der verdünnten Schweinejauche ist ihre Verwendung für die Felder vom Standpunkt der Fruchtbarkeit des Bodens eher schädlich als positiv nutzbringend. Da die Jauche bakteriologisch stark verunreinigt ist, besteht ein Risiko der Verbreitung von Infektionskrankheiten. Bei Überdüngung, starkem Regen oder unerwartetem Tauwetter kann es zu einer starken Verunreinigung von Oberflächen oder ggf. Grundwasser durch die Jauche kommen.

Das zweite Verfahren ist die biologische Reinigung der Jauche unter aeroben Bedingungen. Hierbei werden in der Regel aus der Jauche durch mechanische Trennung ein fester, zum Kompostieren geeigneter Anteil und ein flüssiger Rest erhalten. Dieses Abfallwasser wird in eine aerobe biologische Kläranlage geführt, wo es zum Abbau eines wesentlichen Teils der organischen und der stickstoffhaltigen Verunreinigungen kommt. Auch dieses Verfahren hat seine Nachteile. Eine Vorrichtung für die Durchführung dieses Verfahrens ist immer investitionsmäßig und in der Mehrzahl der Fälle auch energetisch aufwendig. Ein wesentlicher Teil der organischen Substanzen und die Mehrzahl der weiteren wertvollen Düngesubstanzen werden entweder vernichtet, oder aber sie passieren die Kläranlage, ohne genutzt zu werden. In der Winterzeit ist infolge einer niedrigen biologischen Aktivität der Mikroorganis-

men die Wirksamkeit der Reinigung nicht befriedigend.

Das dritte Verfahren ist eine Kombination einer Methanfermentation und einer aeroben Nachreinigung. Es stellt die bisher technisch perfekte Lösung dar. Bei der Methanfermentation produzieren die aeroben Bakterien im Fermenter bei Temperaturen zwischen 35 und 40 °C das sog. Biogas, d. h. ein Gemisch aus etwa 65 % Methan und 35 % Kohlendioxid. Die durchschnittliche Verweilzeit der Jauche im Fermenter beträgt 15 bis 20 Tage. Zwecks Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperatur ist es nötig, in den Fermenter Wärmeenergie einzuführen, die durch Verbrennung des Biogases gewonnen wird. Hierbei werden in der verarbeiteten Jauche so viele der abbaubaren kohlenstoffhaltigen Substanzen zersetzt, daß ihr Verhältnis zu den stickstoffhaltigen Komponenten unter einen kritischen Wert absinkt, der für die gute Funktion der Bakterien in der aeroben Nachreinigung unbedingt eingehalten werden muß. Dieses Problem wird entweder durch Zugabe einer abbaubaren kohlenstoffhaltigen Substanz (z. B. von Methanol) oder durch Herabsetzung des Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen durch Entammoniakalisierung gelöst. Die zweite Möglichkeit ist vorteilhafter. Das Abfallwasser nach der Methanfermentation, der mechanischen Abtrennung des festen Anteils und der Entammoniakalisierung läßt sich



aerob mit wesentlich kleineren Investitionskosten als die rohe Jauche lediglich nach einer mechanischen Trennung nachreinigen. Ein Vorteil des angeführten Verfahrens der Jaucheverarbeitung besteht darin, daß bei einer teilweisen Zersetzung der organischen Substanzen eine wertvolle Energiequelle - das Biogas - gewonnen wird; bei der Entammoniakalisierung fällt dann ein angereichertes ammoniumhaltiges Düngemittel an. Nachteilig sind die beträchtlichen Investitionskosten, vor allem in der Stufe der Methanfermentation.

Die Anreicherung des Ammoniaks wird entweder so durchgeführt, daß dem Abfallwasser nach erfolgter Filtration Kalk zugemischt wird, durch den im Abfallwasser das Kohlendioxid in Form von Kalziumkarbonat ausgefällt wird und das Ammoniak aus den chemischen Bindungen freigesetzt wird. Das Abfallwasser mit dem

freien Ammoniak wird in den Kopf einer Desorptionskolonne eingeleitet. In der Desorptionskolonne fließt das Abfallwasser durch Schwerkraft entlang einer Packung mit großem Freivolumen herab. Durch die durch einen Ventilator getriebene, im Gegenstrom strömende Luft wird aus dem Wasser das Ammoniak ausgeblasen. Die das Ammoniak enthaltende Luft wird in einen Absorber der gleichen Konstruktion wie der Desorptionskolonne geleitet, in dem das Ammoniak aus der Luft in einer Lösung einer starken Säure, mit Vorteil der Phosphorsäure, absorbiert wird, die in den oberen Teil des Absorbers eingeleitet wird. Aus dem unteren Teil des Absorbers tritt ein flüssiges Düngemittel, nämlich Ammoniumphosphatlösung, aus, und aus seinem Kopf tritt dann entammoniakalisierte Luft aus. Aus dem oberen Teil des Absorbers wird die Luft in den unteren Teil der Desorptionskolonne geführt, so daß sie in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Aus dem Abfallwasser werden in der Desorptionskolonne etwa 90 % des Ammoniaks freigesetzt, und das Wasser wird aus dem unteren Teil der Desorptionskolonne in die aerobe biologische Nachreinigung weitergeleitet. Vorteil dieses Verfahrens ist sein geringer energetischer Aufwand für die Sicherstellung der Luftzirkulation durch die Desorptionskolonne und den Absorber. Nachteilig ist, daß im Hinblick auf die gute Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser ein großer Durchsatz der zirkulierenden Luft nötig ist, was zu großen Dimensionen der Desorptionskolonne und des Absorbers und hierdurch auch zu hohen Investitionskosten führt. Ein weiterer Nachteil besteht noch darin, daß in das System eine starke Säure eingeleitet wird, d. h. eine Chemikalie, mit der zu manipulieren die Landleute nicht gewöhnt sind. Die empfohlene Phosphorsäure

ist außerdem kostspielig. Ihr Ersatz z. B. durch die weniger aufwendige Schwefelsäure ist nicht geeignet, da bei der Düngung mit Ammoniumsulfat der Boden angesäuert wird.

Bei einem anderen Verfahren wird aus dem Abfallwasser direkt Ammoniumkarbonat abgetrennt. Dies kann bei seinem Siedepunkt mit Wasserdampf durchgeführt werden. Das Abfallwasser wird in den Kopf einer Stripperkolonne (eines Abtreibers) eingeleitet und fließt durch diese Kolonne herab. Unter Siedebedingungen zersetzt sich das Ammoniumkarbonat nach und nach, und die Komponenten, d. h. das Kohlendioxid und das Ammoniak gehen in den im Gegenstrom strömenden Wasserdampf über. Das Dampfgemisch wird aus dem Kopf der Stripperkolonne in eine Verstärkungskolonne geführt, in welcher es zu einer Erhöhung des Anteils des Kohlendioxids und des Ammoniaks und einem Absinken des Wasseranteils kommt. Die Flüssigkeit für den Rücklauf in die Verstärkungskolonne wird durch partielle Kondensation des Dampfgemischs in einem Dephlegmator gewonnen. Aus dem Dephlegmator tritt das Gasgemisch in einen Kondensator ein, in dem festes Ammoniumkarbonat auskondensiert. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist der, daß in den Prozeß der Ammoniakanreicherung keine weitere Chemikalie eingeführt wird. Im Hinblick auf die höhere Flüchtigkeit des Ammoniumkarbonats bei seiner Abtrennung durch Wasserdampf am Siedepunkt gegenüber der Freisetzung von Ammoniak durch Luft unter normalen Bedingungen sind bei diesem Verfahren die Dimensionen der Stripper- und der Verstärkungskolonne um das Mehrfache kleiner als die Dimensionen der Desorptionskolonne in dem vorbeschriebenen Verfahren.

Ein Nachteil besteht darin, daß für die Erzeugung des Wasserdampfs, der die Abtrennung des Ammoniumkarbonats verursacht, eine solche Wärmemenge benötigt wird, die praktisch der gesamten Biogasproduktion entspricht. Ein technisch nur schwer zu bewältigendes Problem ist überdies auch die Kondensation des festen Ammoniumkarbonats.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu entwickeln, bei dessen Durchführung weniger Wärmeenergie benötigt wird und die Kondensation des Ammoniumkarbonats erleichtert ist.

Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Das Verfahren zur Jaucheverarbeitung gemäß der Erfindung beseitigt weitgehend die Nachteile der vorerwähnten Verfahren. Erfindungsgemäß wird die Jauche nach einer mechanischen Abtrennung des festen Anteils durch Kalkzugabe alkalisiert. Das Abfallwasser nach der mechanischen Abtrennung des festen Anteils aus der rohen Jauche oder aus der Jauche nach erfolgter Methanfermentation enthält stickstoffhaltige Substanzen überwiegend in Form von Ammoniumhydrogenkarbonat. Bei der Zugabe von Kalk kommt es zu einer Fällungsreaktion zwischen dem Kalziumhydroxid und den Karbonationen. Durch diese Fällungsreaktion wird eine zweifache Wirkung erzielt. Der erste Effekt besteht darin, daß das Ammoniak aus den chemischen Bindungen freigesetzt wird und daß sich sein Dampfdruck über dem Ab-

fallwasser hierdurch auf das zwei- bis dreifache erhöht (und dies je nach dem absoluten Wert des Ammoniakgehalts in dem Abfallwasser, nach der Temperatur usw.). Proportional zu der Erhöhung des Dampfdrucks sinkt auch die Menge der Energie ab, die für die Abtrennung des Ammoniaks aus dem Abfallwasser benötigt wird. Die zweite Wirkung besteht dann darin, daß sich das ausgefällte Kalziumkarbonat an die feinen nichtgelösten organischen Verunreinigungen bindet, die in das Abfallwasser auch nach der mechanischen Abtrennung übergegangen sind. Das Fällprodukt sedimentiert gut und kann von dem Abfallwasser einfach, z. B. durch Sedimentation, abgetrennt werden. Der abgesetzte Schlamm wird zwecks Eindickung in die mechanische Separation zurückgeleitet.

Ein Maß der organischen kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen ist z. B. der biochemische Sauerstoffbedarf für die Zersetzung der in dem Wasser enthaltenen Beimengungen (BSB). Ausgedrückt wird er in mg Sauerstoff, die für die Zersetzung der in 1 kg des Wassers enthaltenen Verunreinigungen benötigt werden. Während das Abfallwasser vor der Kalkzugabe einen BSB-Wert von etwa 5000 bis 25000 aufweist, sinkt der BSB-Wert nach der Reinigung durch die Fällungsreaktion mit Kalk auf etwa 2500 bis 2700 ab. Wird dem Abfallwasser ein Flockungs- oder Koaguliermittel zugesetzt, kommt es zu einer Fällung und nachfolgender Sedimentation auch der kolloidalen Stoffe, und der BSB-Wert in dem Abfallwasser beträgt nur 600 bis 1400. Neben den kohlenstoffhaltigen Substanzen gehen in das Fällungsprodukt zumindest 99 % des anwesenden Phosphors über.

Das alkalisierte Abfallwasser wird in einem Wärmeaustauscher vorgewärmt, und dies bis in größtmögliche Nähe seines Siedepunkts, und es wird dann in den Kopf des Stripperteils einer Rektifikationskolonne eingespritzt. Hier wird das Abfallwasser im Gegenstrom mit Wasserdampf in Kontakt gebracht. Das Ammoniak geht hierbei aus dem Abfallwasser in die Dampfphase über, so daß sich der Ammoniakgehalt in dem Abfallwasser vermindert. Das Abfallwasser mit einem herabgesetzten Ammoniakgehalt strömt aus dem unteren Teil des Stripperteils der Rektifikationskolonne in ihre Blase ab, wo ihm Wärme zugeführt wird und wo Wasserdampf mit einem Ammoniakgehalt entwickelt wird, der seiner relativen Flüchtigkeit und seinem Restgehalt in dem Abfallwasser entspricht. Aus der Kolonnenblase wird das entammoniakalisierte Abfallwasser in einen Wärmeaustauscher geführt, wo es seine Wärmeenergie an das in die Rektifikationskolonne eingespritzte Abfallwasser abgibt. Nachfolgend wird es abgekühlt und tritt aus dem Prozeß der Entammoniakalisierung aus. Möglich ist auch eine andere Anordnung, bei der der Wasserdampf für die Rektifikationskolonne aus einem anderen Wasser hergestellt wird und das Abfallwasser aus dem unteren Teil der Kolonne abgeleitet wird, ohne daß es in die Blase herabfließt.

Das Abfallwasser aus der Stripperkolonne und aus der Blase hat eine Temperatur um 100 °C und kann bei dieser Temperatur sterilisiert werden. Die Verweilzeit des Abfallwassers in der Blase kann je nach dem Durchfluß des Abfallwassers durch die Blase und nach den Forderungen des Hygienikers durch die Wahl eines geeigneten Blasenvolumens auf einen solchen Wert eingestellt werden, der seine

Sterilisierung sicherstellt. Bei einer Verweilzeit von 10 Minuten werden alle vegetativen Bakterienformen vernichtet.

Der Wasserdampf mit dem Ammoniak aus dem oberen Teil der Stripperkolonne tritt in den Verstärkerteil der Rektifikationskolonne ein, wo es bei einem Gegenstrom-Kontakt mit dem Rückfluß zu einer Anreicherung des Ammoniaks kommt. Aus dem oberen Teil der Verstärkungskolonnen wird das Dampfgemisch in einen Kondensator geleitet, wo es total zu Ammoniakwasser kondensiert wird. Ein Teil des Ammoniakwassers wird in den oberen Teil des Verstärkerteils der Kolonne zurückgeführt und bildet den Rückfluß. Das übrigbleibende Ammoniakwasser wird zur weiteren Verarbeitung abgeleitet.

Die durch die Kondensation des Dampfgemischs im Kondensator freigesetzte Wärme stellt einen wesentlichen Teil der in die Kolonnenblase eingeführten Energie dar. Diese Wärme wird im Kondensator an eine Kühlflüssigkeit abgegeben und kann abermals genutzt werden. Ein mögliches Verfahren ihrer Nutzung sieht z. B. vor, daß in den Kondensator als Kühlflüssigkeit kaltes Wasser eingeführt wird, das zur Zubereitung von warmem Nutzwasser bestimmt ist. So kann Wasser auf Temperaturen von 85 bis 90 °C erwärmt werden. Eine andere Möglichkeit der Nutzung der Kondensationswärme des Dampfgemischs ist die Erwärmung von Wasser, das in Zentralheizungssystemen zirkuliert. Bedingung ist hierbei, daß das abgekühlte zirkulierende Wasser bei seinem Eintritt in den Kondensator eine Temperatur unter 55 bis 60 °C hat. Das umlaufende Wasser kann dann auf eine Temperatur von 85 bis 90 °C erwärmt werden.

Bei Vorschaltung einer Methanfermentation ist es vorteilhaft, als Kühlflüssigkeit die Jauche aus dem Fermenter zu benutzen. Die in dem Kondensator abgeführte Wärmemenge entspricht grob der Wärme, die ohne Rücksicht auf das Verfahren der Ammoniakanreicherung in den Fermenter zwecks Aufrechterhaltung der optimalen Temperatur für die Methanfermentation zugeführt werden muß. Mit der Kondensationswärme des Dampfes kann also mit Vorteil der Inhalt des Fermenters beheizt werden, so daß die Herabsetzung des Ammoniakgehalts aus dem Abfallwasser durch Abtrennen mit Wasserdampf vom Gesichtspunkt des Wärmeverbrauches größtenteils praktisch umsonst realisiert wird. Bei einer rationalen Nutzung der Kondensationswärme ist die Menge der irreversibel verbrauchten Wärme für die Entammoniakalisierung gering (25 bis 45 MJ (pro Tonne) des Abfallwassers). Das Produkt aus dem Verstärkungsteil der Rektifikationskolonne ist Ammoniakwasser (in der Regel mit 8 bis 10 Gew.-% Ammoniak). Das Ammoniakwasser eignet sich nicht zur direkten Düngung, da es bei seinem Einsatz zu beträchtlichen Verlusten an Ammoniak durch seine Verdampfung in die Atmosphäre kommt. Das in dem Ammoniakwasser enthaltene Ammoniak kann chemisch an eine saure Komponente gebunden werden, die in dem Prozeß in der Regel zur Verfügung steht, und zwar an Kohlendioxid, das in den Rauchgasen (Verbrennungsprodukten) enthalten ist, die bei der Erzeugung der für die Entammoniakalisierung benötigten Wärme in der Rektifikationskolonne durch Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen anfallen. Das Kohlendioxid wird derart genutzt, daß das Ammoniakwasser in einem Absorber mit den Rauchgasen in Kontakt gebracht wird. In dem Absorber spielt sich eine chemische Reaktion ab, bei der



das Kohlendioxid aus den Rauchgasen in das Ammoniakwasser übergeht und dieses chemisch das Kohlendioxid bindet.

Bei der Verarbeitung von Jauche nach erfolgter Methanfermentation ist es vorteilhaft, als Quelle des Kohlendioxids das Biogas zu benutzen. Aus dem Biogas wird hierbei ein Teil der Ballastkomponenten entfernt, und es kommt auch zu seiner mehr als 90-%-igen Entschwefelung. Bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Kohlendioxid wird Wärme freigesetzt. Die freigesetzte Wärme wird aus dem Absorber durch Kühlung abgeführt, und die flüssige Phase wird auf einer Temperatur um 20 °C oder weniger gehalten.

Aus dem Absorber tritt als flüssige Phase eine angereicherte (konzentrierte) Lösung von an Kohlendioxid gebundenem Ammoniak - ein Gemisch aus normalem und saurem Ammoniumkarbonat - aus. Der Dampfdruck des Ammoniaks (und dadurch auch das Entweichen des Ammoniaks bei der Applikation) über einer Lösung mit einem molaren Verhältnis des Kohlendioxids und des Ammoniaks zwischen 0,5 und 0,8 bei einem Ammoniakgehalt von 8 bis 10 Gew.-%  $\text{NH}_3$  und bei Temperaturen um 20 °C ist etwa 15 bis 30-mal kleiner als über dem Ammoniakwasser mit einer gleichen Ammoniakkonzentration. Im angeführten Verhältnis sinkt auch das Entweichen des Ammoniaks bei der Applikation ab.

Der Gehalt an Ammoniak in dem Abfallwasser wird in der Regel auf 10 % des Eintrittswertes und weniger herabgesetzt. Falls die kolloidalen Stoffe aus der flüssigen Phase durch Zugabe eines Flockungs- oder Koagulierungsmittels nicht bereits bei der Zugabe von

Kalk entfernt wurden und falls sich ihre Beseitigung vom Gesichtspunkt der Belastung der nachfolgenden biologischen Nachreinigung als nutzbringend zeigen sollte, können sie durch Ausflockung auch aus dem entammoniakalisierten Abfallwasser beseitigt werden. Die Parameter der verbleibenden organischen Verunreinigung des Abfallwassers, das die Technologie der Jaucheverarbeitung gemäß der Erfindung passierte, entspricht nach Beseitigung der kolloidalen Substanzen etwa den Parametern von Schmutzwasser aus kommunalen Anlagen und aus Wohnungen und ist in der Regel besser als bei dem Reinwasser aus selbständigen aeroben Kläranlagen, die Jauche in der Winterzeit verarbeiten.

Die Wirkungen, die mit dem Verfahren der Verarbeitung von Jauche aus Exkrementen von Nutztvieh gemäß der Erfindung erreicht werden können, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Herabsetzung des Gehaltes an Verunreinigungen in der Jauche im Falle organischer kohlenstoffhaltiger Substanzen um etwa 80 bis 90 %, im Falle stickstoffhaltiger Stoffe um etwa 90 % und mehr und im Falle von Phosphor um etwa 99 %. Hierbei werden die organischen kohlenstoffhaltigen Stoffe und der Phosphor in den mit Kalziumkarbonat angereicherten Kompost und die stickstoffhaltigen Komponenten in ein konzentriertes ammoniumhaltiges Düngemittel überführt.
- Das in der Jauche enthaltene Wasser wird bei der Verarbeitung gemäß der Erfindung sterilisiert.
- Die Investitionskosten für das Verfahren der Jauche-

verarbeitung gemäß der Erfindung, das durch eine aerobe Nachreinigung ergänzt wird, liegen wesentlich niedriger als die Kosten für eine selbständige aerobe Reinigung der Jauche oder für eine kombinierte aerobe Reinigung mit einer Entammoniakalisierung und einer aeroben Nachreinigung.

- Man gewinnt ein um ein Mehrfaches stabileres Ammoniumdüngemittel, als es das Ammoniakwasser ohne Zugabe einer starken Säure ist.
- Im Falle einer vorgeschalteten Methanfermentation und bei Nutzung des Biogases als Quelle des Kohlendioxids wird aus dem Biogas ein wesentlicher Anteil der Ballastbeimengungen - vor allem von Kohlendioxid - entfernt, und das Biogas wird entschwefelt. Hierdurch steigt sein Nutzwert wesentlich an.

Vorzugsweise läuft das Verfahren gemäß der Erfindung folgendermaßen ab. Die Jauche oder das nach der Abtrennung eines festen Anteils aus der Jauche anfallende Abfallwasser wird durch Vermengung mit Kalk alkalisiert. Der entstandene Schlamm wird abgetrennt, und das Abfallwasser wird in einem Wärmeaustauscher vorgewärmt und in den oberen Teil des Stripperteiles einer Rektifikationskolonne geführt. In der Stripperkolonne wird das Ammoniak aus dem alkalisierten Abfallwasser durch einen Gegenstrom-Kontakt mit Wasserdampf abgetrennt. Das Abfallwasser mit dem verminderten Ammoniakgehalt strömt aus der Stripperkolonne in die Kolonnenblase weiter, wo aus ihm der für das Abtrennen des Ammoniaks benötigte Wasserdampf entwickelt wird. Aus der Blase wird das Abfallwasser mit dem verminderten Ammoniak-

gehalt über einen Wärmeaustauscher geführt, in dem es seine Wärme an das Abfallwasser, das in den oberen Teil des Stripperteils der Rektifikationskolonne strömt, abgibt und nachfolgend aus dem Prozeß austritt. Das Abfallwasser mit dem verminderten Ammoniakgehalt kann auch aus dem Prozeß abgeleitet werden, ohne daß es in die Blase eintritt. In diesem Fall wird der Wasserdampf für das Abtrennen des Ammoniaks aus einer anderen Quelle zugeleitet. Das Gemisch aus Wasserdampf und Ammoniak aus dem oberen Teil des Stripperteils der Kolonne wird über den Verstärkungsteil der Kolonne in den Kondensator geführt. In dem Verstärkungsteil der Kolonne steigt in dem Gemisch aus Wasserdampf und Ammoniak bei dem Gegenstromkontakt mit dem durch einen Teil des Ammoniakwassers aus dem Kondensator gebildeten Rückfluß der Anteil des Ammoniaks an. Im Kondensator wird das Gemisch aus Wasserdampf und Ammoniak unter Bildung von Ammoniakwasser kondensiert. Ein Teil des Ammoniakwassers wird als Rückfluß in den Verstärkungsteil der Kolonne zurückgeführt, und der verbleibende Teil fließt in den Absorber weiter, wo er mit Kohlendioxid enthaltenden Gasen in Kontakt gebracht wird. Als solche Gase werden entweder Rauchgase, d. h. Verbrennungsprodukte aus der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen bei der Erzeugung der in den Prozeß zugeführten Energie, oder im Falle einer vorgeschalteten Methanfermentation Biogas benutzt. Das Kohlendioxid geht hierbei in die Lösung über und bindet sich chemisch an das Ammoniak. Aus dem Absorber tritt eine Lösung von durch Kohlendioxid chemisch gebundenem Ammoniak in Form technischen Ammoniumkarbonats (eines Gemisches aus normalem und saurem Ammoniumkarbonat)

aus. Die bei der Kondensation des Gemisches von Wasserdampf und Ammoniak im Kondensator freigesetzte Energie wird zur Zubereitung von warmem Nutzwasser und im Falle der vorgeschalteten Methanfermentation zur Beheizung des Fermenters genutzt.

Als Beispiele werden nachfolgend Parameter angeführt, die für den Prozeß der Verarbeitung einer Mischjauche aus einer Schweine- und Rindviehgroßzucht und aus den im Areal einer Landwirtschaftsgemeinschaft installierten sozialen Einrichtungen zutreffen.

#### Beispiel 1

Die tägliche Jaucheproduktion betrug 100 t mit einem Gehalt von 1,5 kg  $\text{NH}_3$  je t Jauche, von 20 kg unlöslicher Stoffe je t Jauche und mit einer chemischen Verunreinigung entsprechend dem BSB-Wert von 10000. Der Kalkverbrauch betrug täglich 0,7 t pulverförmigen Brennkalks mit einem Gehalt von 90 %  $\text{CaO}$ . Nach Ablauf der Fällungsreaktion wurde in einem kontinuierlichen Absetzer aus der Jauche ein Feststoffanteil von 80 kg unlöslicher Stoffe je t Schlamm abgetrennt; weiters fiel auch Abfallwasser praktisch ohne feste Beimengungen an. Dieses Wasser enthielt allerdings neben den gelösten Substanzen noch kolloidale Beimengungen und freies Ammoniak; sein BSB-Wert betrug 2500. Aus dem Schlamm wurde auf einem Bandfilter Kompost mit 30 % Trockensubstanz in einer Menge von 10 t/d abgetrennt. Das Abfallwasser wurde nach Vorerwärmung in einem Wärmeaustauscher in eine Rektifikationskolonne eingespritzt, wo der Gehalt des Ammoniaks in dem Abfallwasser auf 0,15 kg/t absank. Das entammoniakalisierte Abfallwasser gab in einem

Wärmeaustauscher seine Wärme ab und strömte in die aerobe Nachreinigung weiter. Als weiteres Produkt trat aus der Rektifikationskolonne pro Tag 1,23 t Ammoniakwasser mit einem Gehalt von 100 kg  $\text{NH}_3$ /t aus. In einem Absorber wurde das Ammoniakwasser mit Rauchgasen mit einem Gehalt von 8 Volumen-%  $\text{CO}_2$  in Kontakt gebracht. Aus dem Absorber strömte als flüssiges Düngemittel eine Lösung technischen Ammoniumkarbonats mit einem molaren Verhältnis  $\text{CO}_2:\text{NH}_3 = 0,55$  in einer Menge von 1,40 t/d mit einem Gehalt von 240 kg technischen Ammoniumkarbonats je t des flüssigen Düngemittels ab. Nach Vorerwärmung des in die Rektifikationskolonne eingespritzten Abfallwassers auf 90 °C war es notwendig, in die Blase der Rektifikationskolonne pro Tag 20,9 GJ Wärmeenergie mit einem Temperaturniveau von 120 bis 130 °C einzuführen. Im Kondensator der Rektifikationskolonne wurde die Kondensationswärme zur Zubereitung von warmem Nutzwasser genutzt. Zu diesem Zweck wurden 17,1 GJ/d Wärmeenergie genutzt.

### Beispiel 2

Eine Modifikation des angeführten Beispiels besteht in der Anwendung eines Koagulierungsmittels, hier von Eisen(III)-Chlorid. Das Eisen(III)-Chlorid wurde in das entammoniakalisierte Abfallwasser hinter dem Wärmeaustauscher in einer Menge von 1 kg  $\text{FeCl}_3$  je t Abfallwasser, d. h. von 90,7 kg  $\text{FeCl}_3$ /d dosiert, wonach das Abfallwasser über ein mechanisch durchgerührtes Gefäß in einen Absetzer geführt wurde. Hierbei wurden aus dem Abfallwasser die kolloidalen Stoffe ausgeflockt und die Flocken aussedimentiert. Das

klare gelbliche Abfallwasser mit einem BSB-Wert von 1300 wurde aus dem Absetzer zur aeroben Nachreinigung weiterbefördert.

### Beispiel 3

Bei der Methanfermentation wurden in einem Fermenter je t Jauche mit 8 % Trockensubstanz  $13,3 \text{ m}^3$ , d. h. etwa 13,5 kg Biogas mit einer Energie von 300 MJ (83,6 kWh) freigesetzt. In einem Bandfilter wurde aus der Jauche Kompost mit etwa 30 % Trockensubstanz in einer Menge von 0,267 t zusammen mit 0,720 t Abfallwasser gewonnen, das in den Prozeß der Ammoniakanreicherung geführt wurde. Der Ammoniakgehalt betrug 2 g je kg des Abfallwassers. Das durch Zugabe von Kalk in einer Menge von 3,3 kg reinen Kalziumoxids je t der verarbeiteten Jauche alkalisierte Abfallwasser wurde in einem Wärmeaustauscher auf 92 °C vorerwärmt und in die Stripperkolonne eingespritzt. Für die Herabsetzung des Ammoniakgehalts von 2 g auf 0,2 g in 1 kg des Abfallwassers bei einem Wert der relativen Flüchtigkeit von Ammoniak gegenüber Wasser von 21 (Perry R. H., Chilton C. H.: "Chemical Engineer's Handbook", 5<sup>th</sup> Ed., S. 3-67,68) beträgt das minimale theoretische Verhältnis des Dampfdurchflusses, der aus dem oberen Teil der Stripperkolonne austritt, zu der Menge der eingespritzten Flüssigkeit 0,0448. Das wirkliche Verhältnis wird um 30 % höher als der minimale Wert angesetzt. Unter diesen Umständen traten aus dem oberen Teil der Stripperkolonne, je t der verarbeiteten Jauche gerechnet, 41,9 kg von Dampf aus, der 1,3 kg Ammoniak enthielt. Zu seiner Bildung wurden in die Blase 94,7 MJ (26,7 kWh) Energie eingeführt. Das Wasser erwärmte sich in der Stripperkolonne von

92 auf 100 °C. Für diese Erwärmung war es nötig, in die Blase 24,1 MJ (6,7 kWh) je t der verarbeiteten Jauche einzuführen. In der Blase mußten somit dem Abfallwasser aus 1 t Jauche 118,8 MJ (33 kWh) zugeführt werden. Diese Wärme wurde durch Verbrennung von Biogas gewonnen. Bei einer Wirksamkeit der Nutzung der in dem Biogas vorhandenen Wärme durch Verbrennung von 81,5 % mußte Biogas mit einer Energie von 145,8 MJ (40,5 kWh) verbrannt werden. Dies bedeutet, daß für die Entammoniakalisierung 48,6 % des produzierten Biogases verbraucht wurden. Die Dämpfe aus dem oberen Teil der Stripperkolonne wurden in die Verstärkungskolonne geführt, wo der Ammoniakgehalt von 31 auf 80 g je kg des Dampfgemisches erhöht wurde. In dem Kondensator wurde das Dampfgemisch völlig kondensiert. Es entstand Ammoniakwasser mit einem Gehalt von 80 g Ammoniak je kg Ammoniakwasser, oder in anderen Worten, es fiel 16,5 %iges Ammoniakwasser an, ausgedrückt in der üblicheren, auf das  $\text{NH}_4\text{OH}$  bezogenen Form. Dabei wurde eine Wärmemenge freigesetzt, die grob der Wärme entsprach, die in die Blase zwecks Bildung der Dämpfe eingeführt wurde, die aus dem oberen Teil der Stripperkolonne austraten, d. h. 94,7 MJ (26,3 kWh) je t der verarbeiteten Jauche. Diese Wärme wurde in dem Kondensator an die Jauche abgegeben, die aus dem Fermenter gepumpt und in den Fermenter zurückgeführt wurde. Zur Beheizung des Fermenters war es nötig, je t der verarbeiteten Jauche 73,6 MJ (20,5 kWh) Wärme zuzuführen. Die Wirksamkeit der Wärmenutzung in dem Wärmeaustauschersystem Kondensator-Fermenter betrug 77 %. Das Ammoniakwasser beginnt bei normalem barometrischen Druck, bei 72 bis 73 °C zu sieden, der Taupunkt des in den Kondensator



eintretenden Dampfgemischs ist dann 97 bis 98 °C. Aus dem Kondensator wurden 16,2 kg 16,5 %-igen Ammoniakwassers mit 1,3 kg Ammoniak je t der verarbeiteten Jauche abgezogen. Das Ammoniakwasser wurde in einen Absorber geleitet, wo es mit dem Biogas in Kontakt gebracht wurde. In dem Absorber reagierte das in dem Ammoniakwasser enthaltene Ammoniak mit dem Kohlendioxid zu einem Düngemittel, das Kohlendioxid und Ammoniak in einem molaren Verhältnis von 0,8 enthielt. Die Menge des aus dem Absorber austretenden flüssigen Düngemittels betrug 18,9 kg je t der verarbeiteten Jauche. Der Absorber wurde so entworfen, daß er sowohl die gesamte Produktion an Biogas aus dem Fermenter als auch nur den Biogas-Teil, der das Produkt aus der Technologie der Jaucheverarbeitung darstellt, verarbeiten konnte. In dem ersten Fall sank der Gehalt an Kohlendioxid in dem Biogas von 35 % um 33 Relativ-% auf 26,5 % ab, im zweiten Fall dann um 64 Relativ-% auf 16,3 %. In beiden Fällen werden aus dem Biogas alle sauren Begleitstoffe entfernt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**